

A számítógéppel segített fázisdiagram számítások (CALPHAD) módszerének hasznosítása a gyakorlatban: Példa a réz-ezüst-ón forraszanyag rendszerre

The using of the computer aided phase diagram calculation (CALPHAD) in the practice: example for copper-silver-tin soldering system

Dezső András^{*#}, Vaskó Gergely^{*#},
Baumli Péter^{*#}, Kaptay György^{*#}

Abstract

In our working we use many times the CALPHAD method for describing the phase equilibria, the phase diagrams, and the multicomponent systems. In this article we show the Thermo-Calc software, what is based on CALPHAD. Then we show the thermodynamic calculating of the Sn-Ag-Cu system and we try to justify this by measurements.

Absztrakt

A munkáink során sokszor alkalmazzuk a CALPHAD módszert fázisegyensúlyok, fázisdiagramok, többkomponensű rendszerek jellemzésére. E cikkben a CALPHAD alapú Thermo-Calc program kerül bemutatásra, majd az Sn-Ag-Cu rendszer termodinamikai

számítását, majd kísérleti igazolását igyekeztünk leírni.

1. Bevezetés:

A különböző ipari technológiák, mint például a gépgyártás során alapvető fontosságú az imputként beáramló anyagok és tulajdonságainak ismerete. Ezek a tulajdonságok a gyártás során tervezetten és önként megváltozhatnak. Az anyagjellemzők és változásai számos mérnöki tudományág foglalkozik, és sok mérési eredmény van mögötte. A CALPHAD (CALculation of PHase Diagram), az anyagok fázisátalakulásait leíró diagramok számításával foglalkozik, amelyet mára kizárólag számítógép segítségével valósítják meg [1].

Magyarországon termokémiai, -dinamikai, fémtani számításokkal és azok számítógépen történő megvalósításával már régóta foglalkoznak. Azonban a speciális CALPHAD szoftverek alkalmazása még ritka. A Miskolci Egyetem Nanotechnológiai Kihelyezett Intézeti Tanszékén, amely a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.-vel szerves közreműködésében áll, jelenleg a Thermo-Calc 3.1-es szoftvert használjuk. Ez a program nemcsak egy széles skálájú adatbázis, hanem kutatásokra, új adatok bevitelére alkalmas akadémiai eszköz [2].

2. A Thermo-Calc szoftver jellemzése

A szoftver a fázisdiagramokat (állapotábrák) vagy egy termodinamikai jellemző megadását mindig számítás útján határozza meg. Meglévő adatbázisból vagy általunk létrehozott adatgyűjteményből egyaránt dolgozik.

*Bay Zoltán Nonprofit Kft., 3519, Miskolc, Iglói út 2.

#Miskolci Egyetem, 3515, Miskolc-Egyetemváros,

Jelenleg alkalmazásunkban az alapsomag mellett létezik egy vasalapú, egy általános ötvözeteket tartalmazó, és egy forrasztanyagokat magában foglaló adatbázis. Parancssoros üzemmódban adott hőmérséklet, nyomás és összetétel melletti állapotot minimum 1s, maximum 15s alatt, egy fázisdiagramot 5s és 1h között tudunk vele kiszámolni. Ez az idő jelentősen függ az alkotók számától, és a többi kezdeti bemeneti változóktól.

Az eredményeket tetszés szerint kérhetjük le: a hőkezelés szempontjából a stabil, metastabil fázisok és az arányuk fontos mennyiségek. Az iterációs eljárással előállt eredményeket könnyen kezelhetjük képként vagy excel táblázatban. Számítás alapja a parciális moláris szabadentalpiák (Gibbs-energiák, kémiai potenciálok) fázisonkénti egyenlősége. Beállíthatók a számítás paraméterei, biztosítva ezzel a számítási pontosságot, időt és helyességet. Külön modul van Thermo-Calc-on belül az adatbázis létrehozásának, és külön modul van kísérleti eredményeink függvényként való rendezésére. Az adatbázis egyszerű felépítésű, mert az információ termodinamikai függvényekben, algebrai alakban áll elő. Ezért a szoftver lehetőséget biztosít az olyan információ kezelésére is, amely mögött nincs általunk kimért kísérleti eredmény.

Ezek a modulok biztosítják továbbá, hogy kísérleti adatpárokat beleillesszünk egy korábbi rendszerbe, vagy létrehozzunk belőlük új információt, még hozzá függvény alakban. Így néhány kísérleti pont alapján korrigálhatjuk a fázisdiagramjainkat. A programban lehetőség van más fizikai jellemzők képletének megállapítására, azonban ez nem kerülheti el a Gibbs-energia számítását [2].

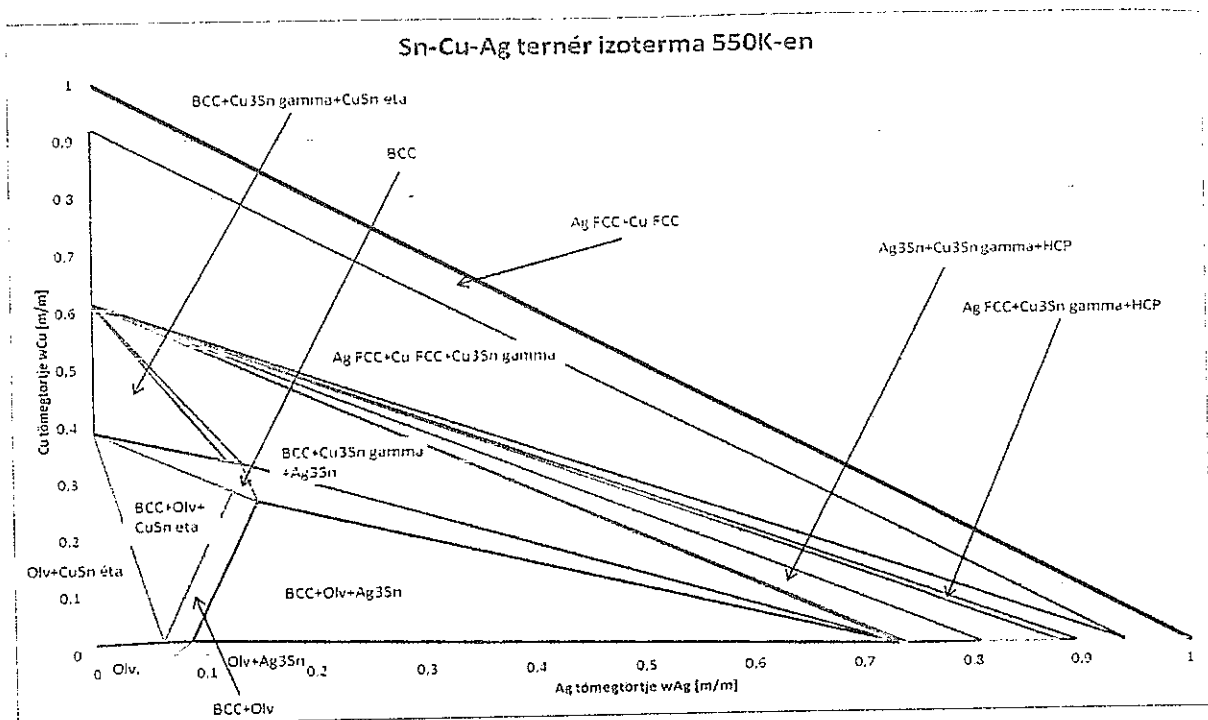
A svéd Thermo-Calc Software AB cég a fentebb bemutatott programja mellett létrehozott olyan programokat, amelyek biztosítják a nem egyensúlyi, diffúziós

folyamatok modellezését, az átalakulási diagramok megszerkesztését is. Ezek a DICTRA és a TC-PRISMA programok alatt valósulnak meg. További termékeik más programokkal, úgymint a MATLAB-bal történő kompatibilitást biztosítják [3].

A CALPHAD programok elterjedése nem csak a termodinamikai ismeretek bővítését jelenti, hanem új célok, irányzatok megjelenítését is. Célként fogalmazódott meg a nem termodinamikai tulajdonságok szerepeltetése a számításban is, például fémolvadék viszkozitásának, vagy mechanikai feszültségek megadása. Más fejlődési irány a végeelem programokkal és tervezői programokkal való kompatibilitás megvalósítása, amely a CALPHAD a gyártási technológiában való integrációját jelentheti. Akadémiai irány a számítási módszerek, modellek bővítése, az új változók bevezetése, amelynek kezdeti lépéseit a Bo Sundman fejlesztése alatt álló OpenCALPHAD program létrehozása [4], valamint magyar vonatkozásban Prof. Kaptay György modelljei a többlet szabadentalpiára, felületi fázisegyensúlyokra is jelzik [1], [5], [6].

3. Eredményeink az ón-ezüst-réz rendszerre.

A Thermo-Calc programmal végzett munkák közül az egyik kiemelkedő a TÁMOP Forrász projektben megvalósított ón-ezüst-réz rendszer felállítása, és a kapcsolódó kísérletek. A számítógépes fázisdiagram számítás elvégeztük a binér fázisdiagramokra, majd izoterm ternér metszetekre. Az adatok kinyerése TCSD1 adatbázisból történt, amelynél például a határfelületi modellezésnél szükséges Redlich-Kister együtthatók kiolvasása nem megoldott az adatbázis kódolt volta miatt. Ezért ezek az értékek meghatározása némi matematikai ügyeskedést kívánt.



1.ábra: Sn-Ag-Cu termér izoterma 550K-en [7].

A program segítségével meghatároztuk az ön-ezüst olvadék réz oldhatósági határát is, amelyre a következő egyszerűsített képletet állítottuk fel.

$$C_{Cu,max} = (18,65 - 0,08334 \cdot T + 9,560 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) + (0,3490 - 0,001769 \cdot T + 2,340 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot C_{Ag} \quad (1)$$

, ahol:

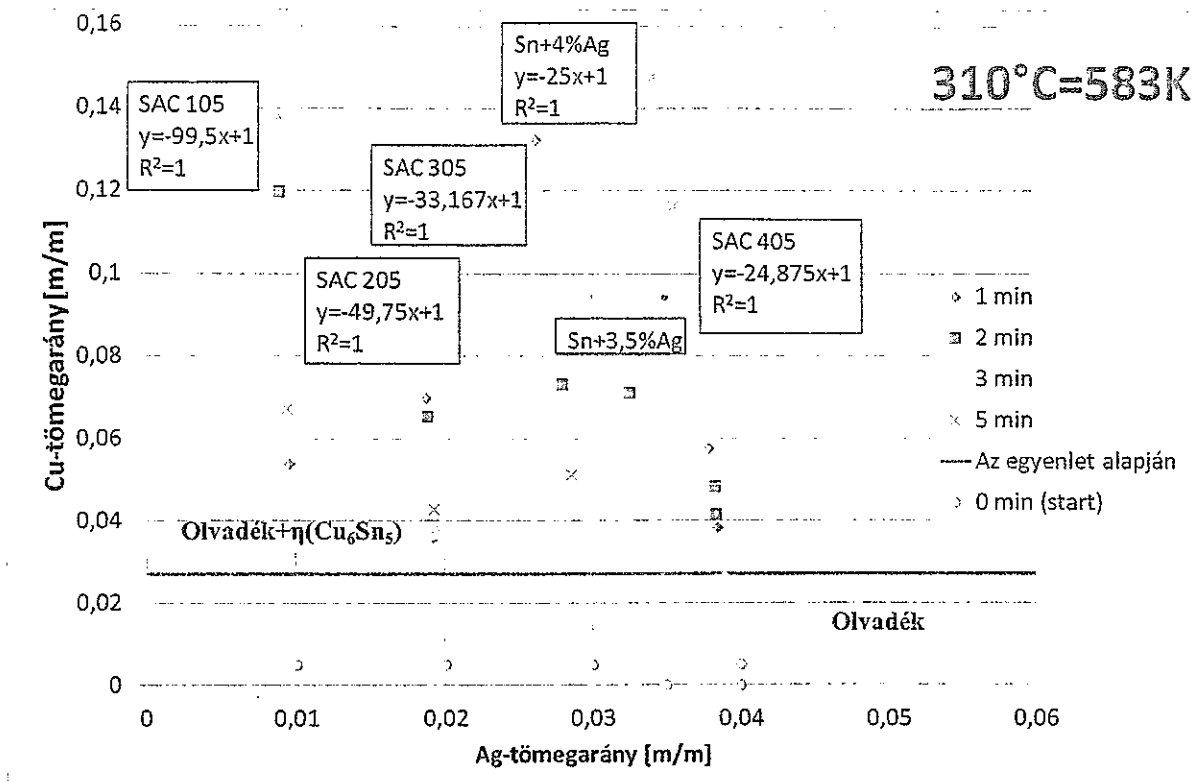
- $C_{Cu,max}$: a réz maximális egyensúlyi koncentrációja a SAC olvadékban [tömeg%]
- C_{Ag} : az ezüst koncentrációja a SAC olvadékban [tömeg%]
- T : a hőmérséklet [7], [8].

Ez a felület választja el az olvadék tartományát, az olvadék + Cu_6Sn_5 tartományától. Ugyanakkor azt is megállapítottuk, hogy ternér eutektikus reakcióban szilárdul meg az önt, ezüstöt és rezet tartalmazó olvadék. A 1. ábra szemlélteti az ön-réz-ezüst ternér egyensúlyokat 550K izotermán, amelyen a jobb alsó sarokban található az Sn-olvadék tartományát. Ezek az eredmények adatokat

szolgáltatnak a forrasztási technológiák megtervezésekor, hiszen koncentráció és hőmérséklet függvényében megismerhető, hogy a forrasztóanyag olvadékából milyen fázisok keletkeznek és előnyös-e jelenlétük az alkalmazás során. Ugyanakkor kísérletekhez is jó és gyors felhasználható tudást ad [7].

A projekt folyamán igyekeztünk pontosabb adatokat szerezni a SAC olvadék és a réz szubsztrát kölcsönhatásáról. Oldhatóságot vizsgáltuk reaktív nedvesítéses kísérlettel, bizonyítva ezzel a számítás hibás vagy jó voltát. A nedvesítéses kísérlet során a nedvesítő csepp a SAC ötvözet olvadéka volt. Ez a csepp az ipari tisztaságú réz szubsztrátba krátert mart. A bizonyos időtartamok után a folyamatot befagyasztottuk és a mintákat metallográfiai előkészítésnek vetettük alá. Végül fénymikroszkóp alatt mértük a geometriát, amelyből az oldódás mértékéről kaptunk ismereteket. Feltételeztük, hogy az eredmény termodinamikailag megfelelő eredményt adta [8].

Az eredmény nem az elvártakat hozta számunkra, mivel az (1) egyenlet az olvadék egyensúlyát adja meg az intermetallikus Cu_6Sn_5 fázissal, nem pedig a rézzel.



2. ábra: A kísérlet során kapott eredményeink, az Sn-Ag-Cu ternér izotermán 310°C-on [8]. A SAC 105 ... SAC 405-ös jelölések a forraszanyag szabványos jelölései, amelynél az első szám az ezüst tartalmat (tömegszázalékban), a második és a harmadik szám a réz tartalmat adja meg (tized tömegszázalékban). Az Sn+3,5%Ag 3,5 tömeg% Ag-t tartalmazó kétkomponensű forraszanyagot jelöl.

Az adatok egyenes szerint tendálnak a Cu sarokba, tehát rézatomok oldódnak az olvadékba. Ez a folyamat a réz szubsztrát nagyobb mérete miatt addig le nem áll, míg a rézatomok teljesen telítik és szilárdítják az olvadékot (2. ábra). A kísérletek során bekövetkező tömegvesztés azonban nem haladja meg az 1%-ot [6]. Az okok döntően kinetikai törvényekre vezethetők vissza, tehát kísérleti eredményeinket érdemes a Cu_6Sn_5 szubsztráttal megismételni. Mikroszerkezeti vizsgálatok sztöchiometrikus vegyületű dendritek megjelenése mellett, a csepp összetételbeli inhomogenitását mutatják [9]. A szoftver helyes eredményt ad, mivel előre jelezte a ternér eutektikum jelenlétét és az intermetallikus fázisok primer kristályosodását. Bár a kísérleti módszerek javítása folyamatban van, ugyanakkor eddig elvégzett kísérletek kinetikai számítások alapjai lehetnek. Ezen számítások a technológia jobbítását eredményezhetik.

4. Összegzés.

A CALPHAD számos lehetőséget és könnyebbséget nyújt az ipari technológia tervezésénél, olyannyira, hogy az be is integrálható a gyártás tervezésébe. Az anyagtudományi kutatás során sokszor biztosítja a használatából fakadó előnyöket. A CALPHAD programokban mára felhasználóbarát programkörnyezetet is biztosítanak, könnyebbé téve a szoftver használatának betanulását. Jó néhány CALPHAD szoftverből válogathatunk: a Thermo-Calc, FactSage, Pandat, stb... szoftvercsalád állnak rendelkezésünkre [10] [11] [12] [13] [14]. Használatában az egyébként ritkán előforduló adatokról nyerünk tudomást. Az ipari és kutatói projekteknél egyaránt érdemes a használata, hiszen a CALPHAD számítási értékek megbízhatóak és különböző mennyiségűek lehetnek. Jó alkalmazhatóságára példát az általunk e

cikkben bemutatott Sn-Ag-Cu rendszer modellezése jelenti. Nagy hasznát vettük nem csak a TÁMOP Forrás projektben hanem más nagyobb, illetve kisebb mértékű munkákban. A szofverek mára könnyen kezelhetővé, és megtanulhatóvá fejlődtek. Javasoljuk a CALPHAD szofverek adta lehetőségek alkalmazását az ipari és kutatási munkákban.

Köszönetnyilvánítás:

Köszönetet mondunk Kissné Dr. Svéda Máriának és Sytcheva Annának a scanning elektronmikroszkópos vizsgálatokért.

A cikkben ismertetett kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

The research work presented in this paper based on the results achieved within the TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 project and carried out as part of the TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 project in the framework of the New Széchenyi Plan. The realization of this project is supported by the European Union, and co-financed by the European Social Fund.

A Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült.

IRODALOM:

- [1] Gy., Kaptay: Anyagegyensúlyok (makro-, mikro-, és nanoméretű rendszerekben). Raszter Nyomda, Miskolci Egyetem, 2011, 359 old.
- [2] Pingfang Shi - Bo Sundman: Thermo-Calc Console Mode User's Guide, Version 3.0
- [3] Thermo-Calc Software honlapja, www.thermocalc.com, 2014.01.23.
- [4] OpenCalphad honlapja, www.opencalphad.com, 2014.09.01.ú
- [5] G., Kaptay: On the abilities and limitations of the linear, exponential and combined models to describe the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solutions, CALPHAD, 44. szám, 2014, 81–94. old.
- [6] G.Kaptay: On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures - Metall Mater Trans A, 2012, vol.43, pp. 531-543.
- [7] A., Dezső – Gy., Kaptay: Rézforrasztásra használt ón-ezüst-réz rendszer egyensúlyi vizsgálata, BKL Kohászat, 2014/2, 2-6.old.
- [8] A., Dezső – G., Vaskó – P., Baumli – G., Kaptay: On the equilibrium Cu-content of the Sn-Ag-Cu liquid alloy with solid Cu, poszter, CALPAD XLIII konferencia, Changsha, 2014
- [9] P., Baumli – G., Vaskó – S., Laczkó – A., Sytcheva – M., Svéda: Ólommentes forrasztanyagok nedvesítésvizsgálata: Sn-Ag/Cu rendszer, BKL kohászat, 2014/2, 21-25.old.
- [10] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W. A. Oates: The PANDAT Software Package and its Applications, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 175-188, 2002
- [11] C.W. Bale - P. Chartrand - S.A. Degterov - G. Eriksson - K. Hack - R. Ben Mahfoud - J. Melançon - A.D. Pelton - S. Petersen: FactSage Thermochemical Software and Databases, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 189-228, 2002
- [12] B. Cheynet, P.-Y. Chevalier - E. Fischer: THERMOSUITE, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 167-174, 2002
- [13] R. H. Davies - A. T. Dinsdale - J. A. Gisby - J. A. J. Robinson - S. M. Martin: MTDATA - Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 229-271, 2002
- [14] J-O Andersson - T. Helander - L. Höglund - P. Shi - B. Sundman: THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 273-312, 2002.

ELŐADÁSOK PROCEEDINGS

XXVI. HŐKEZELŐ ÉS ANYAGTUDOMÁNY A
GÉPGYÁRTÁSBAN ORSZÁGOS KONFERENCIA ÉS
SZAKKIÁLLÍTÁS KÜLFÖLDI RÉSZTVEVŐKSEL

BALATONFÜRED
HOTEL BLAHA LUJZA
2014. október 08-09-10.



26TH HEAT TREATMENT AND MATERIALS SCIENCE FOR
MECHANICAL ENGINEERING NATIONAL CONFERENCE
AND EXHIBITION WITH FOREIGN PARTICIPANTS

BALATONFÜRED, HUNGARY
HOTEL BLAHA LUJZA
08-09-10 October 2014